第35講

4　弱酸（弱塩基）を使用する中和と平衡

弱酸（弱塩基）は電離が可逆であるため，平衡を考えていくことになる。弱酸（弱塩基）を使用する中和では，中和滴定前，中和点前，中和点の３種の平衡に注目する。それぞれの点で，どのような平衡が成立するのか，どのような公式が成立するのか，しっかりみていこう。

⑴　弱酸（弱塩基）の電離平衡

弱酸HXについて考える。

$$HX + H_2O \rightleftarrows H^+ + X^-$$

この可逆反応の平衡定数は

$$K = \frac{[H^+][X^-]}{[HX][H_2O]}$$

となり，$[H_2O]$は一定とみなせるため，

$$K[H_2O] = K_a = \frac{[H^+][X^-]}{[HX]}$$

と表すことができる。これを弱酸の電離定数という。

この弱酸の電離度をαとおくと，電離定数のK_aは，

$$K_a = \frac{[H^+][X^-]}{[HX]} = \frac{C\alpha \cdot C\alpha}{C(1-\alpha)} = \frac{C\alpha^2}{1-\alpha}$$

	HX	$\rightleftarrows$ H$^+$	＋ X$^-$	(mol/L)
㊟前	C	0	0	
量	$-C\alpha$	$+C\alpha$	$+C\alpha$	
後	$C(1-\alpha)$	$C\alpha$	$C\alpha$	

となる。

αが１に比べて極めて小さいとき，$1-\alpha \fallingdotseq 1$とみなせるため，

$$K_a = C\alpha^2$$

となる。

これにより，

$$\alpha = \sqrt{\frac{K_a}{C}} \qquad [H^+] = \sqrt{CK_a}$$

が成立する。

©RECRUIT HOLDINGS
本サービスに関する知的財産権その他一切の権利は著作権者に帰属します。
また本サービスに掲載の全部または一部につき無断複製・転載を禁止します。

第35講　演習問題

8

〔Ⅰ〕 次の文章を読んで，[ア]～[ウ]に適した式を，[エ]～[ク]に適した数値を有効数字２桁で答えよ。なお，必要であれば，$\sqrt{1.6}=1.3$，$\log 1.6=0.20$，$\sqrt{10}=3.2$を用いよ。

酢酸を水に溶解すると酢酸分子の一部は電離して，(1)式のように電離平衡の状態となる。

$$CH_3COOH \rightleftarrows CH_3COO^- + H^+ \quad \cdots\cdots(1)$$

一般に電離平衡にある，濃度C(mol/L)の酢酸水溶液において，K_aを酢酸の電離定数，αを酢酸の電離度とすると，

$$K_a = \frac{[CH_3COO^-][H^+]}{[CH_3COOH]} \quad \cdots\cdots(2)$$

$$\alpha = \frac{[CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]+[CH_3COO^-]} \quad \cdots\cdots(3)$$

が成り立つ。この状態における酢酸イオンと水素イオンの濃度をCおよびαを用いて表すと，いずれも[ア](mol/L)となる。また，電離度αが１に比べて非常に小さい場合，αと$[H^+]$をCとK_aで表すと次のようになる。

$\alpha=$[イ]，$[H^+]=$[ウ](mol/L)

いま，25℃で$K_a=1.6\times10^{-5}$(mol/L)とするとき，1.6×10^{-1}mol/L 酢酸水溶液におけるαの値は[エ]，$[H^+]$の値は[オ](mol/L)となる。また，25℃でこの1.6×10^{-1}mol/L 酢酸水溶液を10倍に希釈したとき，薄める前と比較するとK_aは[カ]倍，αは[キ]倍，および$[H^+]$は[ク]倍となる。

〔Ⅱ〕 硫黄酸化物のような酸性大気汚染物質が存在しなくても，大気中には二酸化炭素が存在するため，雨水は酸性となる。そこで，大気中の二酸化炭素が溶けて平衡状態にある雨水の水素イオン濃度よりも高濃度の水素イオンを含む雨を一般に酸性雨と呼ぶ。25°Cにおいて，この酸性雨の目安となる水素イオン濃度を，次の(1)と(2)の手順に従って求めよ。

ただし，大気中の二酸化炭素濃度は0.038体積％，25°Cにおける二酸化炭素の水への溶解度（気体の分圧が1.0×10^5Paの時の，水１Lに溶ける気体の物質量）は3.4×10^{-2}mol/Lであり，ヘンリーの法則が成り立つものとする。水に溶けた二酸化炭素は一部が水と反応して弱酸として働き，次のような電離平衡が成り立つ。$CO_2 + H_2O \rightleftarrows H^+ + HCO_3^-$

その電離定数は4.3×10^{-7}mol/Lである。また，与えられた条件ではHCO_3^-の電離は無視できる。

(1) 水に溶けた二酸化炭素の濃度(mol/L)を求め，有効数字２桁で答えよ。

(2) 大気中の二酸化炭素が溶けた水の水素イオン濃度(mol/L)を求め，有効数字2桁で答えよ。

©RECRUIT HOLDINGS
本サービスに関する知的財産権その他一切の権利は著作権者に帰属します。
また本サービスに掲載の全部または一部につき無断複製・転載を禁止します。

〔Ⅲ〕

問ⅰ　硫酸は，水溶液中で下式のように２段階で電離する。

$H_2SO_4 \longrightarrow H^+ + HSO_4^-$　　(1)

$HSO_4^- \rightleftarrows H^+ + SO_4^{2-}$　　(2)

H^+の濃度$[H^+]$を，HSO_4^-の濃度$[HSO_4^-]$とSO_4^{2-}の濃度$[SO_4^{2-}]$を用いて表せ。ただし，H^+，HSO_4^-，SO_4^{2-}以外のイオンの濃度は十分に低く，無視できるものとする。

問ⅱ　(1)式の電離が完全に起こり，(2)式の電離定数が1.00×10^{-2} mol/Lであるとき，0.100 mol/Lの希硫酸中でのH^+，HSO_4^-，SO_4^{2-}の各イオンの濃度はいくらか。解答は小数点以下第３位を四捨五入して，下の形式により示せ。必要ならば，$\sqrt{1.61} = 1.27$を用いよ。

$[H^+]$　0.□□mol/L　$[HSO_4^-]$　0.□□mol/L　$[SO_4^{2-}]$　0.□□mol/L

©RECRUIT HOLDINGS
本サービスに関する知的財産権その他一切の権利は著作権者に帰属します。
また本サービスに掲載の全部または一部につき無断複製・転載を禁止します。

第35講　確認テスト

1　25℃における0.50 mol/Lのギ酸水溶液のpHはいくらになるか。次の㋐～㋓の中から最も近い値を一つ選べ。ただし，25℃におけるギ酸の電離定数K_aを2.8×10^{-4} mol/Lとし，$\log_{10}1.4=0.15$とする。

㋐　1.9　　㋑　2.8　　㋒　5.7　　㋓　7.6

2　濃度が0.10 mol/Lの希硫酸の水素イオン濃度(mol/L)として最も近い値はどれか。次の㋐～㋓の中から一つ選べ。ただし，硫酸は次のように電離し，その第2段の電離定数は1.0×10^{-2} mol/Lとする。

$H_2SO_4 \rightarrow H^+ + HSO_4^-$　　$HSO_4^- \rightleftarrows H^+ + SO_4^{2-}$

㋐　8.0×10^{-2}　　㋑　9.0×10^{-2}　　㋒　1.1×10^{-1}　　㋓　1.2×10^{-1}

ⒸRECRUIT HOLDINGS
本サービスに関する知的財産権その他一切の権利は著作権者に帰属します。
また本サービスに掲載の全部または一部につき無断複製・転載を禁止します。

第35講　演習問題

8

〔Ⅰ〕 ア　$C\alpha$　イ　$\sqrt{\frac{K_a}{C}}$　ウ　$\sqrt{CK_a}$　エ　0.010　オ　1.6×10^{-3}

カ　1　キ　3.2　ク　0.31

〔Ⅱ〕 (1)　1.3×10^{-5} mol/L

(2)　2.1×10^{-6} mol/L　（2.2×10^{-6} mol/L）

〔Ⅲ〕 問 i　$[H^+] = [HSO_4^-] + [SO_4^{2-}] \times 2$

問 ii　$[H^+]$　0.[1][1] mol/L　$[HSO_4^-]$　0.[0][9] mol/L　$[SO_4^{2-}]$　0.[0][1] mol/L

第35講　確認テスト

1　㋐　　2　㋒

【解説】

1　$\alpha = \sqrt{\dfrac{K_a}{C}} = \sqrt{\dfrac{2.8 \times 10^{-4}}{0.5}} < 0.05$　より，近似が可能。

よって，$[H^+] = \sqrt{CK_a} = \sqrt{0.5 \times 2.8 \times 10^{-4}} = \sqrt{1.4 \times 10^{-4}}$ mol/L

$$pH = \frac{1}{2}(4 - \log 1.4) = \boxed{1.925}$$

2　硫酸の濃度を C mol/L，電離度を α とすると，

$$K_2 = \frac{[H^+][SO_4^{2-}]}{[HSO_4^-]} = \frac{C(1+\alpha) \times C\alpha}{C(1-\alpha)}$$

$$= \frac{C\alpha(1+\alpha)}{1-\alpha}$$

今回は $K_2 = 1.0 \times 10^{-2}$，$C = 0.10$ なので，代入して二次方程式を解くと $\alpha = 0.085$ となり，

$$[H^+] = 0.1(1 + 0.085) = \boxed{1.1 \times 10^{-1}} \text{ mol/L}$$

©RECRUIT HOLDINGS

本サービスに関する知的財産権その他一切の権利は著作権者に帰属します。
また本サービスに掲載の全部または一部につき無断複製・転載を禁止します。